

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Juli 2005 (21.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/066388 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09D 1/02**,  
183/02, C23C 18/12, C23D 5/02, B05D 3/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000024

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Januar 2005 (04.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 001 097.8 5. Januar 2004 (05.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): EPG (ENGINEERED NANOPRODUCTS  
GERMANY) GMBH [DE/DE]; Im Helmerswald 2,  
66121 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENDRES, Klaus  
[DE/DE]; Emilienstrasse 26, 66424 Homburg (DE).  
SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29,  
66130 Saarbrücken-Güdingen (DE). MENNIG, Martin  
[DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, 80803 München  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 5. Januar 2006

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METALLIC SUBSTRATES COMPRISING A DEFORMABLE GLASS-TYPE COATING

(54) Bezeichnung: METALLISCHE SUBSTRATE MIT VERFORMBARER GLASARTIGER BESCHICHTUNG

(57) Abstract: The invention relates to metallic substrates comprising a deformable glass-type coating that can be obtained by applying a coating sol containing an alkali silicate to the substrate, and by thermal compression of the thus obtained layer according to a two-stage heat treatment method. The heat treatment in the first stage is carried out either (A) in an oxygen-containing atmosphere, or (B) in a vacuum, with a residual pressure of  $\leq 15$  mbar, and in the second stage, in an oxygen-deficient atmosphere until the first layer has been fully compressed, forming a glass-type layer.

(57) Zusammenfassung: Metallische Substrate mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung, erhältlich durch Auftragen eines Alkalisilikat-haltigen Beschichtungssols auf das Substrat und thermische Verdichtung der so erhaltenen Schicht in einem zweistufigen Wärmebehandlungsverfahren, wobei die Wärmebehandlung in der ersten Stufe entweder (A) in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oder (B) im Vakuum bei einem Restdruck  $\leq 15$  mbar durchgeführt wird und in der zweiten Stufe in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bis zur vollständigen Verdichtung unter Ausbildung einer glasartigen Schicht durchgeführt wird.

WO 2005/066388 A3

METALLISCHE SUBSTRATE MIT VERFORMBARER GLASARTIGER BESCHICHTUNG

Die Erfindung betrifft metallische Substrate mit einer verformbaren, insbesondere auch kaltverformbaren, glasartigen Beschichtung, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Glasartige Schichten auf Metallsubstraten wie Stahl oder Aluminium werden in der Regel über Emaillierungsprozesse hergestellt. Dazu wird auf eine vorher aufgebrachte Haftschrift eine partikelhaltige Zusammensetzung aufgetragen, die beim Erhitzen zu einem Glas aufschmilzt. Um geschlossene, dichte Schichten zu erhalten, müssen jedoch die Schichtdicken in der Regel  $> 50 \mu\text{m}$  sein. Hierdurch werden die Schichten aber unflexibel und spröde, sie sind gegen Biegen, Schlag und Stoß empfindlich und platzen ab. Auch durch thermische Spritzverfahren sind keine verformbaren Schichten herstellbar.

Es wurden auch verschiedene Untersuchungen zum Auftrag dünner anorganischer Schichten auf Stahloberflächen über das Sol-Gel-Verfahren durchgeführt. So wurde z. B. versucht, Zirkondioxidschichten zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit auf Edelstahl aufzutragen. Auch Borosilikatglasschichten wurden untersucht. Es zeigte sich jedoch, dass die refraktären Systeme (hochschmelzende Oxide wie  $\text{ZrO}_2$ ) über diese Techniken nicht zu dichten Schichten führen und dass die Borosilikatglasschichten nur in Schichtdicken deutlich unter  $1 \mu\text{m}$  auftragbar sind, so dass kein ausreichender mechanischer und chemischer Schutz gewährleistet ist. Diese Verfahren haben daher keine technische Bedeutung erlangt.

Weiter ist bekannt, dass man mit speziellen Alkaliionen-haltigen  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungssolen, die kolloidale  $\text{SiO}_2$ -Partikel enthalten, transparente, rissfreie und auch eindimensional biegbare glasartige Schichten mit Schichtdicken im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich auf Metalloberflächen herstellen kann; siehe DE 19714949 A1 und DE 10059487 A1. Die in den dort verwendeten Beschichtungssolen enthaltenen Nanopartikel können dem Sol aus einer externen Quelle zugeführt oder aber in-situ erzeugt werden. Die Schichten werden mit üblichen Techniken appliziert und nach

einem Trocknungsschritt bei Temperaturen bis 500°C thermisch verdichtet. Dabei kann die thermische Verdichtung entweder in Luft oder alternativ in sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre erfolgen. Die so hergestellten Beschichtungen eignen sich nur für technische Anwendungen, in denen eine beschränkte hydrolytische Beständigkeit und keine feuchteempfindliche Abriebfestigkeit erforderlich ist und bei denen das optische Aussehen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

So hat sich z. B. gezeigt, dass bei Schichten auf Edelstahl, die bei 500°C an der Luft verdichtet wurden, zwar eine gute Kratzfestigkeit besitzen ( $< 150 \mu\text{m}$  im IEC-Test mit 20 N und Wolframcarbidspitze, 1 mm Radius), sie aber bei näherer Betrachtung gut erkennbare Verfärbungen in verschiedenen Grau- bis Brauntönen aufweisen, die mehr oder weniger homogen bzw. auch inhomogen, d. h. fleckig, auftreten können. Außerdem stellt man nach etwa 1-stündigem Kochen in Leitungswasser fest, dass die Kratzfestigkeit deutlich sinkt ( $\geq 230 \mu\text{m}$  im IEC-Test mit 20 N und Wolframcarbidspitze, 1 mm Radius), die Schicht ihr Aussehen verändert und sich partiell vom Substrat lösen kann.

Andererseits ist festzustellen, dass bei 500°C unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre verdichtete Schichten zwar die oben beschriebenen leichten Verfärbungen nicht zeigen, dafür aber sehr schlechte chemische Stabilität besitzen.

In beiden Fällen ist eine Kaltverformung der Beschichtung z. B. auf Edelstahlblech nicht möglich. Die Schichten platzen schon bei Biegeradien von  $< 5 \text{ mm}$  (zweidimensional) ab.

Offensichtlich beruhen diese unbefriedigenden Eigenschaften der Beschichtungen auf einer inhomogenen, ungeeigneten und nicht-reproduzierbaren Mikrostruktur der Schichten. Eine exakte Analytik ist nicht möglich, da die Schichten glasartig und damit röntgenamorph sind. Die Struktureinheiten liegen im unteren nm-Bereich und sind aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (Alkalisilikat) selbst für höchstauflösende Transmissionselektronenmikroskopie sehr kontrastarm.

Aufgrund dieser unbefriedigenden Eigenschaften entstehen gravierende Nachteile bei der nachträglichen Verarbeitung beschichteter Metallsubstrate. So können z. B. keine tiefziehähnlichen Umformungsprozesse durchgeführt werden. Ebenso ist eine Anwendung in heißem wässrigem Milieu nur begrenzt möglich.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, metallische Substrate mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung mit verbesserten mechanischen und chemischen Eigenschaften bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung, erhältlich durch Auftragen eines Alkalisilikat-haltigen Beschichtungssols auf das Substrat und thermische Verdichtung der so erhaltenen Schicht in einem zweistufigen Wärmebehandlungsverfahren, wobei die Wärmebehandlung in der ersten Stufe entweder (A) in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oder (B) im Vakuum bei einem Restdruck  $\leq 15$  mbar durchgeführt wird und in der zweiten Stufe in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bis zur vollständigen Verdichtung unter Ausbildung einer glasartigen Schicht durchgeführt wird.

In der ersten Wärmebehandlungsstufe werden bestimmte, die Strukturbildung und damit die Schichteigenschaften störende organische Reste bzw. Komponenten, die beispielsweise von nicht vollständig hydrolysierten Precursoren oder von Beschichtungsadditiven wie z.B. Tensiden, Verlaufsmitteln oder Lösungsmitteln herrühren, vollständig oder bis auf einen gewünschten, sehr geringen Restgehalt thermisch entfernt. Dies erfolgt erfindungsgemäß in der Variante A in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einem Sauerstoffgehalt von z.B. 15 bis 90 Vol-%, vorzugsweise 19 bis 20 Vol-%, bis zu einer Endtemperatur von etwa 400°C oder alternativ in der Variante B im Vakuum bei einem Restdruck  $\leq 15$  mbar, vorzugsweise  $\leq 5$  mbar und besonders bevorzugt  $\leq 2,5$  mbar, bis zu einer Endtemperatur von etwa 500°C, vorzugsweise bis zu etwa 200°C und besonders bevorzugt bis zu etwa 120°C.

In der zweiten Wärmebehandlungsstufe erfolgt eine weitere Verdichtung unter Ausbildung einer glasartigen Schicht. Die zweite Wärmebehandlungsstufe wird in

einer sauerstoffarmen Atmosphäre bis zu einer Endtemperatur im Bereich von 400 bis 600°C, vorzugsweise 500 bis 600°C und besonders bevorzugt 540 bis 560°C durchgeführt. Als sauerstoffarme Atmosphäre wird eine sauerstofffreie Atmosphäre oder eine Atmosphäre mit nur sehr geringem Sauerstoffgehalt ( $\leq 0,5$  Vol-%) verstanden. Vorzugsweise wird als sauerstoffarme Atmosphäre ein Inertgas wie Stickstoff oder Argon oder Vakuum mit einem Luftdruck  $\leq 10$  mbar angewandt.

Die Verweilzeiten bei den maximalen Temperaturen betragen üblicherweise 5 bis 75 min, vorzugsweise 20 bis 60 min und besonders bevorzugt 45 bis 60 min.

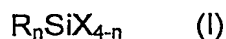
Die Abkühlphase von etwa 400 bis 500°C abwärts kann sowohl in sauerstoffarmer Atmosphäre (z.B. unter Inertgas, wie Stickstoff) oder auch in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (z. B. durch Einblasen von Pressluft) erfolgen. Dadurch kann zum einen die Abkühlgeschwindigkeit gesteuert werden, zum anderen gelingt es, den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter der Beschichtung gezielt einzustellen, indem man eine bestimmte Menge an hydrophoben organischen Resten, die während der mit Sauerstoff arbeitenden Aufheizphase nicht vollständig oxidiert wurden, an der Oberfläche belässt. Die Abkühlgeschwindigkeit liegt im allgemeinen bei 1 bis 10 K/min, vorzugsweise 2 bis 7 K/min.

Auf diese Weise ist es mit beiden Varianten der thermischen Verdichtung erstmals möglich, kaltverformbare glasartige Schichten auf Metall herzustellen. Diese Eigenschaft kann nicht allein auf die Schichtdicke zurückgeführt werden, denn sie ist z. B. an aus der Displaytechnik bekannten Dünngläsern nicht zu beobachten. Auch ist sie mit Beschichtungssolen analoger chemischer Zusammensetzung, die nach den in DE 19714949 A1 und DE 10059487 A1 beschriebenen Verfahren verdichtet worden sind, nicht erzielbar. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, werden als mögliches Strukturmodell für dieses neue Schichtmaterial nanoskalige  $\text{SiO}_2$ -Struktureinheiten vermutet, die über Alkaliionen weniger gerichtet miteinander und damit leichter „verschiebbar“ miteinander verknüpft sind, so dass ein glasartig hartes, aber dennoch in Grenzen plastisch dreidimensional verformbares Schichtmaterial entsteht. Sind noch organische Restgruppen (z. B. Methyl- oder Phenylgruppen) verblieben, so können zusätzliche Trennstellen entstehen und zur

Erhöhung der Flexibilität beitragen. Außerdem ist es möglich, das optische Aussehen einerseits und die Kratzfestigkeit und hydrolytische Beständigkeit andererseits unabhängig voneinander einzustellen.

Als Alkalisilikat-haltiges Beschichtungssol wird vorzugsweise eine Beschichtungszusammensetzung verwendet, die durch Hydrolyse und Polykondensation von mindestens einem organisch modifizierten hydrolysierbaren Silan in Anwesenheit von Alkalimetall- oder Erdalkalimetalloxiden oder -hydroxiden und gegebenenfalls nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Teilchen erhalten wird.

Eine derartige Beschichtungszusammensetzung ist z.B. erhältlich durch Hydrolyse und Polykondensation eines oder mehrerer Silane der allgemeinen Formel (I)



worin die Gruppen X, gleich oder verschieden voneinander, hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen sind, die Reste R, gleich oder verschieden voneinander, für Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und Aryl-, Aralkyl- und Alkarylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen und n 0, 1 oder 2 bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Silan mit n = 1 oder 2 verwendet wird, oder davon abgeleiteter Oligomere,  
in Anwesenheit von

- a) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Oxide und Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle und gegebenenfalls
- b) zugesetzten nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Teilchen.

Damit können glasartige Schichten auf metallischen Oberflächen erhalten werden, deren Dicke z.B. bis zu 10 µm betragen kann, ohne dass bei der Trocknung und beim Verdichten Rissbildung auftritt. Die aufgetragenen Beschichtungszusammensetzungen können zum Beispiel auf Edelstahl- oder Stahloberflächen schon bei relativ niedrigen Temperaturen (in der Regel ab 400°C) in dichte SiO<sub>2</sub>-Filme umgewandelt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Schichten haben in der Regel eine Dicke von 1 bis 6 µm, vorzugsweise 1,5 bis 5 µm und insbesondere 2,5 bis 4,5 µm. Sie bilden eine hermetisch abschließende Schicht, die auch bei höheren Temperaturen den Sauerstoffzutritt an die metallische Oberfläche verhindert bzw.

drastisch reduziert und einen hervorragenden Korrosionsschutz gewährleistet. Die erhaltenen Schichten sind abriebfest und flexibel, so dass Biegungen oder Abknickungen der Oberfläche zu keinerlei Rissen oder Beeinträchtigungen der Schicht führen.

Als erfindungsgemäß zu beschichtende metallische Oberfläche eignen sich alle aus einem Metall oder einer Metalllegierung bestehenden bzw. dieses oder diese umfassenden Oberflächen von Halbzeugen und Fertigprodukten. Als Beispiele für Oberflächen aus Metall können solche aus Aluminium, Zinn, Zink, Kupfer, Chrom oder Nickel, einschließlich verzinkter, verchromter oder emaillierter Oberflächen, genannt werden. Beispiele für Metalllegierungen sind insbesondere Stahl bzw. Edelstahl, Aluminium-, Magnesium- und Kupferlegierungen wie Messing und Bronze. Besonders bevorzugt werden metallische Oberflächen aus Stahl, Edelstahl, verzinktem, verchromtem oder emailliertem Stahl verwendet.

Vorzugsweise wird die metallische Oberfläche vor dem Auftrag der Beschichtungszusammensetzung gründlich gereinigt und insbesondere von Fett und Staub befreit. Vor der Beschichtung kann auch eine Oberflächenbehandlung, z.B. durch Corona-Entladung, durchgeführt werden.

Die metallische Oberfläche bzw. das metallische Substrat kann eine ebene oder eine strukturierte Oberfläche aufweisen. Bevorzugt weist die metallische Oberfläche eine strukturierte Oberfläche auf. Es kann sich um eine mikrostrukturierte Oberfläche oder um eine Struktur größerer Dimensionen handeln. Die Struktur kann regelmäßig sein, wie sie z.B. durch Prägen erhalten wird, oder unregelmäßig sein, wie sie z.B. durch Aufrauen erhalten wird.

Die strukturierte metallische Oberfläche kann durch Behandlung von normalen metallischen Substraten mit innerhalb der Fehlergrenzen ebenen Oberflächen erhalten werden. Die Strukturierung der metallischen Oberflächen kann z.B. durch Aufrauen, Ätzen, Bestrahlen mit Laserlicht (Lasern) oder Prägen erfolgen. Eine Aufrauung der metallischen Oberfläche ist z. B. durch Sandstrahlen, Glasperlenstrahlen oder Bürsten möglich. Die Verfahren zur Strukturierung metallischer

Oberflächen sind dem Fachmann bekannt. Durch die Strukturierung können z.B. dekorative Effekte erzielt werden.

Die Erfindung eignet sich insbesondere für die Herstellung glasartiger Oberflächenschichten auf Bauwerken und Teilen davon; Fortbewegungs- und Transportmitteln und Teilen davon; Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung sowie Teilen davon; Haushaltsgegenständen und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie Teilen davon; Ausrüstung, Geräten und Hilfsmitteln für Spiel, Sport und Freizeit und Teilen davon; sowie Geräten, Hilfsmitteln und Vorrichtungen für medizinische Zwecke und Kranke.

Konkrete Beispiele für derartige beschichtungsfähige Materialien bzw. Gegenstände als Substrat werden im Folgenden angegeben. Bevorzugt handelt es sich bei den beschichteten Oberflächen um Oberflächen aus Stahl oder Edelstahl.

Bauwerke (insbesondere Gebäude) und Teile davon:

Innen- und Außenfassaden von Gebäuden, Fußböden und Treppen, Fahrtreppen, Aufzüge, z.B. deren Wände, Treppengeländer, Möbel, Verkleidungen, Beschläge, Türen, Griffe (insbesondere mit Anti-Fingerprint-Ausrüstungen, z.B. Türgriffe), Fassadenbleche, Bodenbeläge, Fenster (insbesondere Fensterrahmen, Fensterbänke und Fenstergriffe), Jalousien, Armaturen in Küche, Bad und WC, Duschkabinen, Sanitärzellen, WC-Kabinen, allgemein Gegenstände im Sanitärbereich (z.B. Toiletten, Waschbecken, Armaturen, Accessoires), Rohre (und insbesondere Abflußrohre), Heizkörper, Lichtschalter, Lampen, Beleuchtung, Briefkästen, Geldautomaten, Infoterminals, seewasserfeste Beschichtung für die Ausrüstung von Hafenanlagen, Dachrinnen, Regenrinnen, Antennen, Satellitenschüsseln, Handläufe von Geländern und Rolltreppen, Öfen, Windkraftanlagen, insbesondere Rotorblätter, Denkmäler, Skulpturen und allgemein Kunstwerke mit metallischen Oberflächen, insbesondere solche, die im Freien aufgestellt sind.

Fortbewegungs- und Transportmittel (z.B. Pkw, Lkw, Omnibus, Motorrad, Moped, Fahrrad, Eisenbahn, Straßenbahn, Schiff und Flugzeug) und Teile davon:

Schutzbleche von Fahrrädern und Motorrädern, Instrumente von Motorrädern, Türgriffe, Lenkräder, Reifenfelgen, Auspuffanlagen bzw. -rohre, temperaturbelastete Teile (Motorteile, Verkleidungen, Ventile und Ventildeckel), Beschlüge, Latentwärmehaustauscher, Kühler, Teile der Innenausstattung mit metallischer Oberfläche (z.B. als Kratzfestbeschichtung), Tankstutzen, Gepäckträger, Dachcontainer für Pkws, Anzeigeelemente, Tankwagen, z.B. für Milch, Öl oder Säure, und allgemein sämtliche Karosserieteile sowie seewasserfeste Beschichtung für die Ausrüstung von Schiffen und Booten.

Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen (z.B. aus dem Anlagenbau (chemische Industrie, Lebensmittelindustrie, Kraftwerksanlagen) und der Energietechnik) für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung sowie Teile davon:

Wärmetauscher, Verdichterräder, Spaltwendeltauscher, Cu-Elemente zur industriellen Heizung, Formen (z.B. Gießformen, insbesondere aus Metall), Schütttrichter, Einfüllanlagen, Extruder, Wasserräder, Walzen, Transportbänder, Druckmaschinen, Siebdruckschablonen, Abfüllmaschinen, (Maschinen-)Gehäuse, Bohrköpfe, Turbinen, Rohre (innen und außen, insbesondere für Flüssigkeits- und Gastransport), Rührer, Rührkessel, Ultraschallbäder, Reinigungsbäder, Behälter, Transporteinrichtungen in Öfen, Innenauskleidung von Öfen zum Hochtemperatur-, Oxidations-, Korrosions- und Säureschutz, Gasflaschen, Pumpen, Reaktoren, Bioreaktoren, Kessel (z.B. Brennstoffkessel), Wärmetauscher (z.B. in der Lebensmittelprozesstechnik oder für (Biomasse-)festbrennstoffkessel), Abluftanlagen, Sägeblätter, Abdeckungen (z.B. für Waagen), Tastaturen, Schalter, Knöpfe, Kugellager, Wellen, Schrauben, Solarzellen, Solaranlagen, Werkzeuge, Werkzeuggriffe, Flüssigkeitsbehälter, Isolatoren, Kapillaren, Laboreinrichtungen (z.B. Chromatographiesäulen und Abzüge) und Teile von Elektroakkumulatoren und Batterien.

Haushaltsgegenstände und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie Teile davon:

Mülleimer, Geschirr (z.B. aus Edelstahl), Bestecke (z.B. Messer), Tablett, Pfannen, Töpfe, Backformen, Kochutensilien (z.B. Raspeln, Knoblauchpressen sowie Halterungen), Aufhängevorrichtungen, Kühlschränke, Kochfeldrahmen, Kochmulden, Heizplatten, Warmhalteflächen, Backöfen (innen und außen), Eierkocher, Mikrowellengeräte, Wasserkocher, Grillroste, Dampfgare, Öfen, Arbeitsflächen, Armaturen im Küchenbereich, Dunstabzugshauben, Blumenvasen, Gehäuse von TV-Geräten und Stereo-Anlagen, Gehäuse von (elektrischen) Haushaltsgeräten, Blumenvasen, Christbaumkugeln, Möbel, Möbelfronten aus Edelstahl, Spülen, Lampen und Leuchten.

Ausrüstung, Geräte und Hilfsmittel für Spiel, Sport und Freizeit:

Gartenmöbel, Gartengeräte, Werkzeuge, Spielplatzgeräte (z.B. Rutschen), Snowboards, Roller, Golfschläger, Hanteln, Gewichte, Trainingsgeräte, Beschläge, Sitzgelegenheiten in Parks, Spielplätzen, Einrichtungsgegenstände und Geräte in Schwimmbädern usw.

Geräte, Hilfsmittel und Vorrichtungen für medizinische Zwecke und Kranke:

Chirurgische Instrumente, Kanülen, medizinische Behälter, Spritzen, Implantate, zahnmedizinische Geräte, Zahnspangen, Brillengestelle, medizinische Bestecke (für Operationen und Zahnbehandlungen), Spiegel aus Metall (z.B. Edelstahl) als medizinische Spiegel, allgemein Gegenstände aus dem Bereich der Medizintechnik (z.B. Rohre, Apparate, Behälter) und Rollstühle, sowie ganz allgemein Krankenhauseinrichtungen zwecks Verbesserung der Hygiene.

Gegenstände, die eine elektrische Isolierung benötigen, z.B. Solarzellen und Kondensatoren. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann hier als elektrisches Isoliermaterial in Form von Isolierschichten dienen.

Neben den obigen Gegenständen können natürlich auch andere Gegenstände und Teile davon vorteilhaft mit den obigen Oberflächenschichten versehen werden, wie z.B. Spielzeuge, Schmuck, Münzen, Spiegel aus Metall (z.B. Edelstahl) als

Kosmetikspiegel oder Verkehrsspiegel, Urnen, Schilder (z.B. Verkehrsschilder), Ampelanlagen, Postkästen, Telefonhäuschen, Wartehäuschen für öffentliche Verkehrsmittel, Schutzbrillen, Schutzhelme, Raketen, allgemein alle Gegenstände aus Stahlblech, Uhrengehäuse, Uhrenarmbänder, Zifferblätter, Schreibgeräte aus Metall, insbesondere Edelstahl, Anzeigeeinstrumente (Manometer, Thermometer) und elektrische und elektronische Schaltungen und Bauteile (z.B. integrierte Schaltungen oder Platinen und Teile davon).

Besondere Vorteile werden erfindungsgemäß bei der Beschichtung von metallischen Halbzeugen oder Fertigprodukten erzielt, die anschließend kaltverformt werden.

Im folgenden werden die Beschichtungszusammensetzung und deren Komponenten beschrieben.

Unter den obigen Silanen der allgemeinen Formel (I) befindet sich mindestens ein Silan, in dessen allgemeiner Formel  $n$  den Wert 1 oder 2 aufweist. In der Regel werden mindestens zwei Silane der allgemeinen Formel (I) in Kombination eingesetzt. In diesem Fall werden diese Silane bevorzugt in einem solchen Verhältnis eingesetzt, dass der Durchschnittswert von  $n$  (auf molarer Basis) 0,2 bis 1,5, vorzugsweise 0,5 bis 1,0, beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Durchschnittswert von  $n$  im Bereich von 0,6 bis 0,8.

In der allgemeinen Formel (I) sind die Gruppen X, die gleich oder verschieden voneinander sind, hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen. Konkrete Beispiele für hydrolysierbare Gruppen X sind Halogenatome (insbesondere Chlor und Brom), Alkoxygruppen und Acyloxygruppen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden Alkoxygruppen, insbesondere  $C_{1-4}$ -Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy und *i*-Propoxy. Vorzugsweise sind die Gruppen X in einem Silan identisch, wobei besonders bevorzugt Methoxy- oder Ethoxygruppen eingesetzt werden.

Bei den Gruppen R in der allgemeinen Formel (I), die im Falle von  $n = 2$  gleich oder identisch sein können, handelt es sich um Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyll-

gruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und Aryl-, Aralkyl- und Alkarylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Konkrete Beispiele für derartige Gruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl, Vinyl, Allyl und Propargyl, Phenyl, Toly und Benzyl. Die Gruppen können übliche Substituenten aufweisen, vorzugsweise tragen derartige Gruppen aber keinen Substituenten. Bevorzugte Gruppen R sind Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und Ethyl, sowie Phenyl.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, wenn mindestens zwei Silane der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden, wobei in einem Fall  $n = 0$  und im anderen Fall  $n = 1$  ist. Derartige Silan-Mischungen umfassen zum Beispiel mindestens ein Alkyltri-alkoxysilan (z.B. (M)ethyltri(m)ethoxysilan) und ein Tetraalkoxysilan (z.B. Tetra(m)ethoxysilan), die vorzugsweise in einem solchen Verhältnis eingesetzt werden, dass der Durchschnittswert von  $n$  in den oben angegebenen bevorzugten Bereichen liegt. Eine besonders bevorzugte Kombination für die Ausgangssilane der Formel (I) ist Methyltri(m)ethoxysilan und Tetra(m)ethoxysilan.

Die Hydrolyse und Polykondensation des oder der Silane der allgemeinen Formel (I) wird in Anwesenheit mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Oxide und Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle durchgeführt. Bei diesen Oxiden und Hydroxiden handelt es sich vorzugsweise um solche von Li, Na, K, Mg, Ca und/oder Ba. Vorzugsweise werden Alkalimetalle, insbesondere Na und/oder K verwendet. Bei Verwendung eines Alkalimetalloxids bzw. -hydroxids wird dieses vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Atomverhältnis Si : Alkalimetall im Bereich von 20:1 bis 7:1, insbesondere von 15:1 bis 10:1, liegt. In jedem Fall wird das Atomverhältnis von Silicium zu (Erd)alkalimetall so (groß) gewählt, dass der resultierende Überzug nicht wasserlöslich ist (wie beispielsweise im Falle von Wasserglas).

Die gegebenenfalls zusätzlich zu den hydrolysierbaren Silanen der allgemeinen Formel (I) verwendeten nanoskaligen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen werden vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, dass das Verhältnis aller Si-Atome in den Silanen der

allgemeinen Formel (I) zu allen Si-Atomen in den nanoskaligen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen im Bereich von 5:1 bis 1:2, insbesondere 3:1 bis 1:1, liegt

Unter nanoskaligen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen werden  $\text{SiO}_2$ -Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße (bzw. einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser) von vorzugsweise nicht mehr als 100 nm, bevorzugter nicht mehr als 50 nm und insbesondere nicht mehr als 30 nm verstanden. Hierfür können z.B. auch handelsübliche Kieselsäureprodukte, z.B. Kieselsole, wie die Levasile®, Kieselsole der Bayer AG; oder pyrogene Kieselsäuren, z.B. die Aerosil-Produkte von Degussa, verwendet werden. Die teilchenförmigen Materialien können in Form von Pulvern und Solen zugesetzt werden. Sie können aber auch in situ bei der Hydrolyse und Polykondensation der Silane gebildet werden.

Die Hydrolyse und Polykondensation der Silane können in Abwesenheit oder Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Vorzugsweise ist kein organisches Lösungsmittel vorhanden. Bei Einsatz eines organischen Lösungsmittels sind die Ausgangskomponenten vorzugsweise im Reaktionsmedium (das in der Regel Wasser einschließt) löslich. Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie beispielsweise ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohole (wie beispielsweise Methanol, Ethanol), Ether (wie beispielsweise Diether), Ester (wie beispielsweise Ethylacetat), Ketone, Amide, Sulfoxide und Sulfone. Im übrigen können die Hydrolyse und Polykondensation gemäß den dem Fachmann geläufigen Modalitäten durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungszusammensetzung kann in der Lackierungsindustrie übliche Additive enthalten, z.B. die Rheologie und das Trocknungsverhalten kontrollierende Additive, Benetzungs- und Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, Lösungsmittel, Farbstoffe und Pigmente. Als Lösungsmittel eignen sich z.B. Alkohole und/oder Glycole, beispielsweise ein Gemisch aus Ethanol, Isopropanol und Butylglycol. Ferner können handelsübliche Mattierungsmittel, z.B. mikroskalige  $\text{SiO}_2$ - oder keramische Pulver zugesetzt werden, um mattierte Schichten mit Anti-Fingerprint-Eigenschaften zu erreichen. Sofern eingesetzt, können die Hydrolyse und Polykondensation der Silane in Anwesenheit von

Mattierungsmitteln, z.B. mikroskaligen  $\text{SiO}_2$ - oder keramischen Pulvern erfolgen. Diese können aber auch später zur Beschichtungszusammensetzung zugegeben werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungszusammensetzung kann nach üblichen Beschichtungsmethoden auf die metallische Oberfläche aufgebracht werden. Anwendbare Techniken sind zum Beispiel das Tauchen, Gießen, Fluten, Schleudern, Sprühen, Aufstreichen oder der Siebdruck. Besonders bevorzugt werden automatisierte Beschichtungsverfahren wie Flachspritzen, Einsatz von Sprührobotern und automatisches Sprühen mit maschinell geführten rotierenden oder schwenkenden Substraten. Dabei können zum Verdünnen übliche Lösungsmittel, wie sie in der Lackierungsindustrie gebräuchlich sind, verwendet werden.

Die auf die metallische Oberfläche aufgetragene Beschichtungszusammensetzung wird normalerweise bei Raumtemperatur bzw. leicht erhöhter Temperatur (beispielsweise einer Temperatur von bis zu  $100^\circ\text{C}$ , insbesondere bis zu  $80^\circ\text{C}$ , getrocknet, bevor sie thermisch zu einer glasartigen Schicht verdichtet wird. Die thermische Verdichtung kann gegebenenfalls auch durch IR- oder Laser-Strahlung erfolgen.

Falls gewünscht kann auf die so hergestellte (in der Regel transparente und farblose) glasartige Schicht (mindestens) eine weitere (glasartige) Schicht aufgebracht werden, zum Beispiel eine funktionelle glasartige Schicht, wie sie in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP94/03423 (entsprechend EP-A-729442) oder in der DE-A-19645043 beschrieben ist. Bei dieser funktionellen glasartigen Schicht kann es sich z.B. um eine farbige Schicht handeln. Da derartige gefärbte glasartige Schichten mit Hilfe einer Beschichtungszusammensetzung hergestellt werden, die zum Beispiel Precursoren für Metallkolloide enthalten, läßt sich dadurch auch verhindern, dass die metallische Oberfläche die Reaktionen der Metallkolloid-Precursoren etc. beeinträchtigt bzw. beeinflusst, da kein direkter Kontakt zwischen der metallischen Oberfläche und der gefärbten glasartigen Schicht vorliegt. Eine derartige gefärbte glasartige Schicht kann auf der erfindungsgemäß hergestellten glasartigen Schicht dadurch vorgesehen werden, dass man den erfindungsgemäß auf der metallischen Oberfläche vorgesehenen Überzug vor seiner thermischen

Verdichtung (und vorzugsweise nach seiner Trocknung bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur) mit der Beschichtungszusammensetzung für die gefärbt glasartige Schicht versieht und die beiden Überzüge dann gemeinsam thermisch verdichtet.

Die metallische Oberfläche erhält erfindungsgemäß eine witterungsbeständige, korrosionsinhibierende, kratzunempfindliche und gegen Chemikalien beständige Beschichtung, die insbesondere auch Verschmutzungen, z.B. durch Fingerabdrücke, Wasser, Öl, Fett, Tenside und Staub, vermeiden hilft.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne sie zu beschränken.

### **Beispiel 1**

#### **a) Herstellung eines Beschichtungssols**

Eingesetzte Chemikalien:

20 ml Methyltriethoxysilan

6 ml Tetraethoxysilan

15 g Bayer-Kieselso $\text{l}$  Typ 300, 30 Gew.-% (auf 45 Gew.-% einkonzentriert)

0,3 ml HCl (konz.)

5 ml Propanol

Die Silane werden vorgelegt und unter starkem Rühren wird das Kieselso $\text{l}$  zugegeben. Nachdem sich eine Emulsion gebildet hat (ca. 20 Sekunden), wird die Salzsäure zum Start der Hydrolyse zugesetzt. Die Mischung bleibt noch 20 - 60 Sekunden trübe und wird anschließend schlagartig zuerst zäh-, dann dünnflüssig und klar. Während dieser Reaktion erwärmt sich das Sol auf ca. 40°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das durch einen Filter mit einer Porengröße von 0,8  $\mu\text{m}$  (mit einem Vorfilter mit einer Porengröße von 5  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Das so hergestellte Sol kann mit Ethanol auf eine gewünschte Viskosität eingestellt werden und steht mindestens 6 Stunden zur Beschichtung zur Verfügung.

**b) Beschichtung von Edelstahlblechen**

Das in Abschnitt a) erhaltene Beschichtungssol wird auf gestanzte Edelstahlbleche im Sprühverfahren aufgetragen. Die beschichteten Bleche werden nach Trocknung bei Raumtemperatur in einem Umluftofen folgendermaßen thermisch verdichtet:

1. Stufe: bis 350°C mit einer Aufheizrate von 5 K / min unter Einblasen getrockneter Pressluft (Sauerstoffanteil im Ofen  $\geq 19 \%$ )

2. Stufe: bis 560°C mit einer Aufheizrate von 5 K / min in Stickstoffatmosphäre bei einem Sauerstoffgehalt  $< 0,5 \%$

Nach einer Haltezeit von 60 min wird in dieser Atmosphäre mit ca. 1 K / min bis 350°C abgekühlt, danach in Pressluftatmosphäre bis zur Entnahme aus dem Ofen.

Die so hergestellten Beschichtungen weisen eine sehr gleichmäßige stahlgraue Färbung auf. Sie sind sehr kratzfest ( $< 150 \mu\text{m}$  im IEC-Test mit 20 N und Wolframcarbidspitze, 1 mm Radius) und abriebbeständig (Crockmetertest mit Scotch Brite mit abrasivem Medium, 1 kg Last, 500 Zyklen ohne visuell erkennbare Oberflächenbeschädigung). Diese Eigenschaften bleiben auch nach 10stündigem Kochen in Wasser erhalten. Die Schichten sind kaltverformbar bis zu einem zweidimensionalen Radius von 5 mm.

**Beispiel 2**

Ein Alkalisilikat-Beschichtungssol wird gemäß Beispiel 1 hergestellt und auf gestanzte Edelstahlbleche im Sprühverfahren aufgetragen. Die beschichteten Bleche werden nach Trocknung bei Raumtemperatur in einem Vakuumofen folgendermaßen thermisch verdichtet:

1. Stufe: bis 120°C mit einer Aufheizrate von 5 K / min unter Evakuieren bis zu einem Druck  $< 2,5 \text{ mbar}$ .

2. Stufe: bis 560°C mit einer Aufheizrate von 5 K / min in Stickstoffatmosphäre.

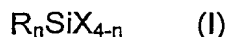
Nach einer Haltezeit von 60 min wird in dieser Atmosphäre bis zur Entnahme aus dem Ofen mit ca. 10 K / min abgekühlt.

Die so hergestellten Beschichtungen sind völlig farblos und transparent. Sie sind sehr kratzfest ( $< 150 \mu\text{m}$  im IEC-Test mit 20 N und Wolframcarbidspitze, 1 mm Radius) und abriebbeständig (Crockmetertest mit Scotch Brite mit abrasivem Medium, 1 kg Last, 500 Zyklen ohne visuell erkennbare Oberflächenbeschädigung). Diese Eigenschaften bleiben auch nach 10stündigem Kochen in Wasser erhalten. Die Schichten sind kaltverformbar bis zu einem zweidimensionalen Radius von 5 mm.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung, erhältlich durch Auftragen eines Alkalisilikat-haltigen Beschichtungssols auf das Substrat und thermische Verdichtung der so erhaltenen Schicht in einem zweistufigen Wärmebehandlungsverfahren, wobei die Wärmebehandlung in der ersten Stufe entweder (A) in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oder (B) im Vakuum bei einem Restdruck  $\leq 15$  mbar durchgeführt wird und in der zweiten Stufe in einer sauerstoffarmen Atmosphäre bis zur vollständigen Verdichtung unter Ausbildung einer glasartigen Schicht durchgeführt wird.
2. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Wärmebehandlungsstufe in Variante (A) bei einer Endtemperatur bis zu etwa 400°C, in Variante (B) bei einer Endtemperatur bis zu etwa 500°C, durchgeführt wird.
3. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Wärmebehandlungsstufe bei einer Endtemperatur im Bereich von 400 bis 600°C durchgeführt wird.
4. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Wärmebehandlungsstufe in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird.
5. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlphase des wärmebehandelten Substrats in einer sauerstoffhaltigen oder sauerstoffarmen Atmosphäre durchgeführt wird.
6. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalisilikat-haltige Beschichtungssol erhältlich ist durch ein Verfahren umfassend die

Hydrolyse und Polykondensation eines oder mehrerer Silane der allgemeinen Formel (I)



worin die Gruppen X, gleich oder verschieden voneinander, hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen sind, die Reste R, gleich oder verschieden voneinander, für Wasserstoff, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und Aryl-, Aralkyl- und Alkarylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen und n 0, 1 oder 2 bedeutet, mit der Maßgabe, dass mindestens ein Silan mit n = 1 oder 2 verwendet wird, oder davon abgeleiteter Oligomere,

in Anwesenheit von

- a) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe der Oxide und Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle und gegebenenfalls
- b) zugesetzten nanoskaligen SiO<sub>2</sub>-Teilchen.

7. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkali- oder Erdalkalimetalloxid bzw. -hydroxid in einer solchen Menge eingesetzt wird, dass das Atomverhältnis Si : Alkali- oder Erdalkalimetall im Bereich von 20:1 bis 7:1, insbesondere von 15:1 bis 10:1, liegt.
8. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchschnittswert von n in den Ausgangssilanen der allgemeinen Formel (I) 0,2 bis 1,5, insbesondere 0,5 bis 1,0, beträgt.
9. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Schichtdicke von 1 bis 6 µm, vorzugsweise 1,5 bis 5 µm und insbesondere 2,5 bis 4,5 µm hat.

10. Metallisches Substrat mit einer verformbaren glasartigen Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einer Kaltverformung unterzogen worden ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000024

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C09D1/02      C09D183/02      C23C18/12      C23D5/02      B05D3/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D   C23D   B05D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 368 101 A (CITIZEN WATCH CO. LTD) 16 May 1990 (1990-05-16) the whole document	1,2,9
X	DE 197 14 949 A1 (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH, 66123 SAARBRUECKEN) 15 October 1998 (1998-10-15) cited in the application the whole document	1-10
X	DE 100 59 487 A1 (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH) 6 June 2002 (2002-06-06) cited in the application the whole document	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
15 November 2005	22/11/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Handrea-Haller, M	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/000024

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KOJIMA ET AL: "Silicate-based coatings with excellent resistance to staining by food" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 2, no. 124, 8 January 1996 (1996-01-08), XP002072046 ISSN: 0009-2258 the whole document -----	1
X	KURAMOTO ET AL: "Fine silica sphere-containing alkoxysilane coatings" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 22, no. 113, 26 November 1990 (1990-11-26), XP002072047 ISSN: 0009-2258 the whole document -----	1
A	US 5 614 251 A (SAKAMOTO ET AL) 25 March 1997 (1997-03-25) column 8, lines 40-63; example 5 column 6, line 48 - column 7, line 3; example 1 -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000024

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0368101	A	16-05-1990	CN 1051399 A	15-05-1991
			DE 68912717 D1	10-03-1994
			DE 68912717 T2	11-05-1994
			HK 1000066 A1	07-11-1997
			JP 2108629 C	21-11-1996
			JP 2131176 A	18-05-1990
			JP 8013348 B	14-02-1996
			KR 9409675 B1	15-10-1994
			US 5091224 A	25-02-1992
DE 19714949	A1	15-10-1998	AT 244321 T	15-07-2003
			AU 7523498 A	30-10-1998
			CN 1252107 A	03-05-2000
			CZ 9902870 A3	12-04-2000
			WO 9845502 A1	15-10-1998
			EP 0973958 A1	26-01-2000
			ES 2202854 T3	01-04-2004
			HU 0001688 A2	28-09-2000
			JP 2001518979 T	16-10-2001
			PT 973958 T	28-11-2003
			TR 9902502 T2	21-04-2000
			US 6162498 A	19-12-2000
DE 10059487	A1	06-06-2002	NONE	
US 5614251	A	25-03-1997	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000024

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C09D1/02

C09D183/02

C23C18/12

C23D5/02

B05D3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09D C23D B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 368 101 A (CITIZEN WATCH CO. LTD) 16. Mai 1990 (1990-05-16) das ganze Dokument	1,2,9
X	DE 197 14 949 A1 (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH, 66123 SAARBRUECKEN) 15. Oktober 1998 (1998-10-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
X	DE 100 59 487 A1 (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH) 6. Juni 2002 (2002-06-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/11/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Handrea-Haller, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/000024

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>KOJIMA ET AL: "Silicate-based coatings with excellent resistance to staining by food"</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 2, Nr. 124, 8. Januar 1996 (1996-01-08), XP002072046 ISSN: 0009-2258</p> <p>das ganze Dokument</p>	1
X	<p>KURAMOTO ET AL: "Fine silica sphere-containing alkoxysilane coatings"</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 22, Nr. 113, 26. November 1990 (1990-11-26), XP002072047 ISSN: 0009-2258</p> <p>das ganze Dokument</p>	1
A	<p>US 5 614 251 A (SAKAMOTO ET AL) 25. März 1997 (1997-03-25) Spalte 8, Zeilen 40-63; Beispiel 5 Spalte 6, Zeile 48 - Spalte 7, Zeile 3; Beispiel 1</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0368101	A	16-05-1990	CN 1051399 A 15-05-1991
			DE 68912717 D1 10-03-1994
			DE 68912717 T2 11-05-1994
			HK 1000066 A1 07-11-1997
			JP 2108629 C 21-11-1996
			JP 2131176 A 18-05-1990
			JP 8013348 B 14-02-1996
			KR 9409675 B1 15-10-1994
			US 5091224 A 25-02-1992
DE 19714949	A1	15-10-1998	AT 244321 T 15-07-2003
			AU 7523498 A 30-10-1998
			CN 1252107 A 03-05-2000
			CZ 9902870 A3 12-04-2000
			WO 9845502 A1 15-10-1998
			EP 0973958 A1 26-01-2000
			ES 2202854 T3 01-04-2004
			HU 0001688 A2 28-09-2000
			JP 2001518979 T 16-10-2001
			PT 973958 T 28-11-2003
			TR 9902502 T2 21-04-2000
			US 6162498 A 19-12-2000
DE 10059487	A1	06-06-2002	KEINE
US 5614251	A	25-03-1997	KEINE